### **PCT**

#### WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C07C 69/52, 69/22, C10L 1/18, C10M
129/76

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/38965

A1
(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum: 23. Oktober 1997 (23.10.97)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP97/01713

(22) Internationales Anmeldedatum:

7. April 1997 (07.04.97)

(30) Prioritätsdaten:

196 14 722.0

15. April 1996 (15.04.96)

DE

(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BONGARDT, Frank [DE/DE]; Hinsbecker Weg 9, D-40670 Meerbusch (DE). ZINNDORF, Nicole [DE/DE]; Holunderweg 26, D-40764 Langenfeld (DE).

(54) Title: COLD-STABLE LUBRICANT AND FUEL ADDITIVES

(54) Bezeichnung: KÄLTESTABILES SCHMIER- UND KRAFTSTOFFADDITIV

(57) Abstract

Lubricant and fuel additives, essentially consisting of fatty acid mono-ester or mono and diester-mixed unsaturated fatty acids with 16 to 22 C atoms with at least two different polyols, exhibit better low-temperature behaviour than corresponding monoesters or mono and diester of uniform polyols. The preferred polyol is a mixture of glycerine and another polyol from the group trimethylol propane, pentaerythrite and dipentaerythrite in the molar ratio 1:3 to 3:1.

(57) Zusammenfassung

Schmier- und Kraftstoffadditive, die im wesentlichen aus Fettsäuremonoestern oder Mono- und Diestergemischen ungesättigter Fettsäuren mit 16 bis 22 C-Atomen mit wenigstens zwei unterschiedlichen Polyolen bestehen, weisen ein günstigeres Kälteverhalten auf als entsprechende Monoester oder Mono- und Diester einheitlicher Polyole. Bevorzugt eignet sich als Polyol ein Gemisch aus Glycerin und einem weiteren Polyol aus der Gruppe Trimethylolpropan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit im Molverhältnis 1:1 bis 3:1.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeklungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL AM AT AU AZ BA BB BF BG BJ CA CF CG CH CI CM CN CZ DE DK EE	Albanien Armenien Osterreich Australien Aserbaidschan Boanien-Herzegowina Barbados Belgien Burkina Faso Bulgarien Benin Brasilien Belarus Kanada Zentralafrikanische Republik Kongo Schweiz Côte d'Ivoire Kamerun China Kuba Trechechische Republik Deutschland Dinemark Estland	ES FI FR GA GB GC GN GR HU IE IL IS IT JP KE KG KP KR LC LL LL LR	Spanien Finnland Frankreich Gabun Vereinigtes Königreich Georgien Ghana Guinea Griechenland Ungarn Irland Israel Island Italien Japan Kenia Kirgisistan Demokratische Volkarepublik Korea Republik Korea Kasachstan St. Lucia Liechtenstein Sri Lanka Liberia	LS LT LU LV MC MD MG MK ML MN MR MW MX NE NL NO NZ PL PT RO RU SD SG	Lesotho Litauen Luxemburg Lettland Monaco Republik Moldau Madagaskar Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien Mali Mongolei Mauretanien Malawi Mexiko Niger Niederlande Norwegen Neuseeland Polen Portugal Rumänien Russische Föderation Sudan Schweden Singapur	SI SK SN SZ TD TG TJ TM TR TI UA US US VN YU ZW	Slowenien Slowakei Senegal Swasiland Tachad Togo Tadschikistan Turkei Trinidad und Tobago Ukraine Uganda Vereinigte Staaten von Amerika Usbekistan Vietnam Jugoslawien Zimbabwe
--	--	--	---	--	---	--	---

WO 97/38965 PCT/EP97/01713

#### "Kältestabiles Schmier- und Kraftstoffadditiv"

Die Erfindung betrifft Schmier- und Kraftstoffadditive vom Typ der Fettsäurepartialester mehrwertiger Alkohole, die aufgrund ihrer Zusammensetzung ein verbessertes Kälteverhalten, insbesondere einen tieferen Pourpoint und eine geringere Kristallisationsneigung bei niedrigen Temperaturen aufweisen.

Fettsäurepartialester, wie z.B. Glycerinmonooleat oder Sorbitansesquioleat werden seit langem als Additive zur Verbesserung der Schmierfähigkeit und als Korrosionsinhibitoren in Schmieröle eingesetzt. Auch schwefelarmen Dieselölen werden solche Additive zugesetzt, um die Verteilereinspritzpumpe funktionsfähig zu halten, den Kraftstoffverbrauch zu senken und Ablagerungen im Motor zu verhindern.

Leider haben diese Additive selbst ein ungünstiges Kälteverhalten. Der Pourpoint von technischem Glycerinmonooleat liegt z.B. bei + 5°C, jedoch schon nach eintägiger Lagerung bei + 10°C kristallisieren Bestandteile dieses Gemisches aus Mono-, Di- und Triestern technischer Ölsäurequalitäten aus, so daß das Produkt seine Fließfähigkeit verliert.

Eine gewisse Verbesserung kann dadurch erzielt werden, daß man Partialester höher ungesättigter Fettsäuren, z.B. technischer Fettsäuregemische mit höheren Anteilen an mehrfach ungesättigten Fettsäuren wie z.B. Linol- und Linolensäure verwendet. Als besonders vorteilhaft in dieser Hinsicht hat sich z.B. der Glycerinmonoester der Tallölfettsäure (Glycerin-monotalloate) erwiesen, der immerhin mehrere Tage bei 0°C stabil ist, dann aber doch Trübungen und Bodensatz bildet.

Es bestand daher die Aufgabe, einen als Schmier- und Kraftstoffadditiv geeigneten Polyol-Partialester zu entwickeln, der eine wesentlich verbesserte Kältestabilität aufweist und z.B. bei Lagerung bei 0°C über Wochen weder Trübungen noch Bodensatz bildet oder gar durchkristallisiert.

Es wurde gefunden, daß die gestellte Aufgabe gelöst wird durch ein Schmier- und Kraftstoffadditiv, das im wesentlichen aus einem Fettsäuremonoester- oder einem Mono- und Diester-Gemisch ungesättigter Fettsäuren mit 16 - 22 C-Atomen mit wenigstens zwei unterschiedlichen Polyolen mit 3 - 10 C-Atomen und 3 - 6 Hydroxylgruppen besteht.

Im "wesentlichen" soll im vorliegenden Fall bedeuten, daß technische Fettsäuregemische mit untergeordneten Anteilen an gesättigten Fettsäuren für die Herstellung solcher Estergemische verwendet werden und die Veresterung zu Estergemischen führt, die untergeordnete Mengen an Triestern sowie an freiem Glycerin enthalten können. Als untergeordnete Mengen werden im allgemeinen Anteile von weniger als 10 Mol-% verstanden.

Das erfindungsgemäße Schmier- und Kraftstoffadditiv kann durch Mischen von Fettsäuremonoestern oder Mono-Diester-Gemischen einheitlicher Polyole hergestellt werden. Es kann aber auch dadurch hergestellt werden, daß man zwei unterschiedliche Polyole mischt und das Polyolgemisch mit der Fettsäure verestert oder mit einem Fettsäuremethylester umestert.

Der erfindungsgemäße Fettsäuremonoester oder das Mono-Diester-Gemisch wird bevorzugt hergestellt durch Veresterung von 1 Mol des Polyolgemisches mit 1 bis 1,5 Mol der Fettsäure in üblicher Weise in Gegenwart eines Veresterungskatalysators unter Entfernung des dabei entstehenden Wassers. Es kann aber auch durch Umesterung aus 1 Mol des Polyolgemisches mit 1 bis 2 Mol eines entsprechenden Fettsäuremethylesters in üblicher Weise in Gegenwart eines Umesterungskatalysators und unter Entfernung des dabei gebildeten Methanols hergestellt werden. Schließlich kann man auch aus Fettsäuretriglyceriden durch Umesterung mit 1 - 2 Mol eines Polyols oder Polyolgemisches

pro Mol Triglycerid zu den erfindungsgemäßen Fettsäuremono- und Diestergemischen gelangen.

Im Falle der Veresterung kann eventuell unumgesetztes Polyolgemisch durch bekannte Raffinationsverfahren aus dem Estergemisch entfernt werden.

Als Fettsäurekomponente eignen sich zur Herstellung der erfindungsgemäßen Schmier- und Kraftstoffadditive z.B. Ölsäure oder technische Fettsäuregemische mit hohem Anteil von mehr als 80 Gew.-% an Ölsäure, Linolsäure oder Linolensäure. Als besonders vorteilhaft in Bezug auf das Kälteverhalten der damit hergestellten Partialester hat sich Tallölfettsäure mit einer Jodzahl von 150 - 160 und Gehalten von weniger als 3 Gew.-% Harzsäuren und weniger als 3 Gew.-% an unverseifbaren Anteilen erwiesen.

Als Polyole eignen sich solche mit 3 - 10 C-Atomen und 3 - 6 Hydroxylgruppen, z.B. Glycerin, Diglycerin, Triglycerin, Erythrit, Sorbit, Trimethylolpropan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Schmier- und Kraftstoffadditive eignet sich besonders gut ein Gemisch aus Glycerin und wenigstens einem weiteren Polyol aus der Gruppe Trimethylolpropan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit im Molverhältnis 1:3 bis 3:1.

Besonders bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Schmier- und Kraftstoffadditiv, dessen Polyolkomponente aus einem Gemisch von Glycerin und Trimethylolpropan im Molverhältnis 1:1 bis 3:1 zusammengesetzt ist.

Die erfindungsgemäßen Fettsäuremonoester- oder Mono- und Diester-Gemische weisen einen Stockpunkt (Pour-Point nach DIN ISO 3016) von wenigers als -15°C auf. Der besondere Vorteil gegenüber Monoestern oder Mono- und Diestergemischen des Glycerins liegt aber in der Tiestemparatur-Lagerstabilität ohne Trübungen oder Kristallabscheidungen.

Die folgenden Beispiele sollen diese Eigenschaften näher erläutern.

#### Beispiele

Es wurden die folgenden Ester hergestellt:

A Glycerin-monotalloat durch Veresterung von 1 Mol Tallölfettsäure (Säurezahl 195, Jodzahl 150, Harzsäuren 1,8 Gew.-%, Unverseifbares 2,0 Gew.-%) mit 1 Mol Glycerin.

#### Kennzahlen des Esters A:

Säurezahl

: 0,1 (ASTM D 974)

Verseifungszahl

: 160 (ASTM D 94)

Jodzahl (Wijs)

: 130 (ASTM D 2087)

Kinemat. Viskosität (40°C)

: 68 mm<sup>2</sup>/s (ASTM D 445)

Cloud Point (DIN ISO 3015)

: -15°C

B Trimethylolpropan-monotalloat durch Veresterung von 1 Mol Tallölfettsäure (wie oben)

mit 1 Mol Glycerin

### Kennzahlen des Esters B:

Säurezahl

: 1,5

Verseifungszahl

149

Jodzahl

: 117

Hydroxylzahl

: 197

Kinemat. Viskosität (40°C)

 $: 76,52 \text{ mm}^2/\text{s}$ 

Cloud Point (DIN ISO 3015)

: - 47°C

# 1. Erfindungsgemäße Estergemische durch Mischen von Ester A und Ester B

Beispiel	Y		2	3
Gew% Ester A	100	80	70	50
Gew% Ester B	0	20	30	50
Lagerung 0°C				
1 Std.	klar	klar	klar	klar
1 Tag	fest	trüb	klar	klar
1 Woche	fest	fest	klar	klar
l Monat	fest	fest	trüb	klar.
Lagerung -5°C				
1 Std.	klar	klar	klar	klar
1 Tag	fest	trüb	klar	klar
1 Woche	fest	fest	trüb	klar
1 Monat	fest	fest	Bodensatz	trüb

2. Erfindungsgemäße Estergemische durch Veresterung von Tallölfettsäure mit Gemischen aus Glycerin und Trimethylolpropan (TMP)

Beispiel	V	4	5	6
Mol-% Glycerin	100	90	80	70
Mol-% TMP	0	10	20	30
Lagerung 0°C				
l Tag	fest	klar	klar	klar
1 Woche	fest	klar	klar	klar
Lagerung -5°C				
1 Tag	fest	klar	klar	klar
1 Woche	fest	trüb	trüb	klar

### Bedeutung der Symbole:

V

Vergleichs-Ester

klar

keine Kristallbildung

trüb

feine Kristalle im Ester verteilt

**Bodensatz** 

Kristalle am Boden abgesetzt

fest

starke Kristallisation, keine Fließfähigkeit

#### Patentansprüche

- Schmier- und Kraftstoffadditiv, bestehend im wesentlichen aus Fettsäuremonoester- oder Mono- und Diester-Gemischen ungesättigter Fettsäuren mit 16 bis 22 C-Atomen mit wenigstens zwei unterschiedlichen Polyolen mit 3 bis 10 C-Atomen und 3 bis 6 Hydroxylgruppen.
- 2. Schmier- und Kraftstoffadditiv gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäurekomponente aus Tallölfettsäure mit einer Jodzahl von 150 160 und einem Gehalt von weniger als 3 Gew.-% Harzsäuren und weniger als 3 Gew.-% an unverseifbaren Anteilen besteht.
- 3. Schmier- und Kraftstoffadditiv gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyole aus einem Gemisch von Glycerin und einem weiteren Polyol aus der Gruppe Trimethylolpropan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit im Molverhältnis 1:3 bis 3:1 zusammengesetzt sind.
- 4. Schmier- und Kraftstoffadditiv nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyole aus einem Gemisch von Glycerin und Trimethylolpropan im Molverhältnis 1:1 bis 3:1 zusammengesetzt sind.

### NATIONAL SEARCH REPORT

anal Application No.

PCT/EP 97/01713 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER 1PC 6 C07C69/52 C07C69/22 C10L1/18 C10M129/76 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) CO7C C10L C10M Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Calegory Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. DE 43 04 468 A (HENKEL) 18 August 1994 X 1,3,4 see page 3; claim 4 FR 1 405 551 A (ESSO) 22 November 1965 1 see page 3, column 1 FR 1 127 571 A (ESSO) 19 December 1956 1 see page 1, column 2 DE 32 15 912 A (HENKEL) 3 November 1983 1.3 see claims 1-3 DE 22 31 162 A (HENKEL) 17 January 1974 1-3 see page 3, line 6; example 5 FR 1 110 109 A (SOCONY-VACUUM OIL) 6 1 February 1956 see page 1, column 2 -/--X Further documents are listed in the continuation of box C. X Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents: later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but ated to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone filing date document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means ments, such combination being obvious to a person skilled in the art. document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 25.07.97 17 July 1997

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

Fax: (+31-70) 340-3016

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni,

1 .

De La Morinerie, B

Authorized officer

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. onal Application No
PCT/EP 97/01713

	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  Relevant to claim No.
ategory *	
\	WO 95 03377 A (EXXON) 2 February 1995 see claim 6
-	see claim 6
_	WO 89 06683 A (LUBRIZOL) 27 July 1989
4	WD 89 U6683 A (LUBRIZUL) 27 JULY 1909
	see Claims 1-0
	A STATE OF THE STA
	The state of the s
	■ 1
l	
ļ	
1	
1	
1	
}	
l .	
1	
ļ	
1	
1	
1	
1	
1	
1	
1	
1	
1	
ŀ	
1	
.	
1	
i	
1	
1	- 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inten nal Application No PCT/EP 97/01713

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4304468 A	18-08-94	CA 2156155 A WO 9418153 A EP 0683763 A	18-08-94 18-08-94 29-11-95
FR 1405551 A	22-11-65	DE 1594420 A GB 1065398 A US 3273981 A	23-07-70 20-09-66
FR 1127571 A	19-12-56	NONE	
DE 3215912 A	03-11-83	EP 0093341 A JP 1655651 C JP 3018668 B JP 58198565 A US 4868220 A	09-11-83 13-04-92 13-03-91 18-11-83 19-09-89
DE 2231162 A	17-01-74	NONE	
FR 1110109 A	06-02-56	GB 776297 A	
WO 9503377 A	02-02-95	CA 2167672 A EP 0721492 A NO 960254 A	02-02-95 17-07-96 15-03-96
WO 8906683 A	27-07-89	US 4957651 A AU 3043489 A CA 1333387 A DE 3887693 D DE 3887693 T EP 0394359 A JP 2502928 T SG 88894 A	18-09-90 11-08-89 06-12-94 17-03-94 11-05-94 31-10-90 13-09-90 14-10-94

## INTERNATION LER RECHERCHENBERICHT

inten. .onales Aktenzeichen

PCT/EP 97/01713 A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES 1 PK 6 C07C69/52 C07C69/22 C10L1/18 C10M129/76 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüßtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) CO7C C10L C10M IPK 6 Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Kategorie\* Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. X DE 43 04 468 A (HENKEL) 18.August 1994 1,3,4 siehe Seite 3; Anspruch 4 FR 1 405 551 A (ESSO) 22.November: 1965 1 siehe Seite 3, Spalte 1 FR 1 127 571 A (ESSO) 19.Dezember 1956 1 siehe Seite 1, Spalte 2 DE 32 15 912 A (HENKEL) 3.November 1983 1,3 siehe Ansprüche 1-3 DE 22 31 162 A (HENKEL) 17. Januar 1974 siehe Seite 3, Zeile 6; Beispiel 5 1-3 FR 1 110 109 A (SOCONY-VACUUM OIL) 6.Februar 1956 siehe Seite 1, Spalte 2 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu X Siehe Anhang Patentiamilie Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik desimert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundelieger Theorie angegeben ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung meht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen Urerbindung gebracht wird und diese Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist ausgeführt) 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 17.Juli 1997 25.07.97 Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europaisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo int,

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

Fax (+31-70) 340-3016

1

De La Morinerie, B

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. snales Aktenzeichen
PCT/EP 97/01713

C.(Fortsetzu Kategorie	ng) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 95 03377 A (EXXON) 2.Februar 1995 siehe Anspruch 6	1
A	WO 89 06683 A (LUBRIZOL) 27.Juli 1989 siehe Ansprüche 1-6	1

# INTERNATIO LER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiben Patentfamilie gehören

Inte. unales Aktenzeichen
PCT/EP 97/01713

Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4304468 A	18-08-94	CA 2156155 A WO 9418153 A EP 0683763 A	18-08-94 18-08-94 29-11-95
FR 1405551 A	22-11-65	DE 1594420 A GB 1065398 A US 3273981 A	23-07-70 20-09-66
FR 1127571 A	19-12-56	KEINE	
DE 3215912 A	03-11-83	EP 0093341 A JP 1655651 C JP 3018668 B JP 58198565 A US 4868220 A	09-11-83 13-04-92 13-03-91 18-11-83 19-09-89
DE 2231162 A	17-01-74	KEINE	
FR 1110109 A	06-02-56	GB 776297 A	
WO 9503377 A	02-02-95	CA 2167672 A EP 0721492 A NO 960254 A	02-02-95 17-07-96 15-03-96
WO 8906683 A	27-07-89	US 4957651 A AU 3043489 A CA 1333387 A DE 3887693 D DE 3887693 T EP 0394359 A JP 2502928 T SG 88894 A	18-09-90 11-08-89 06-12-94 17-03-94 11-05-94 31-10-90 13-09-90 14-10-94

THIS PAGE BLANK (USPTO)